

1-887 U.S. PTO

10/054095



#2  
D.G.  
4-10-02

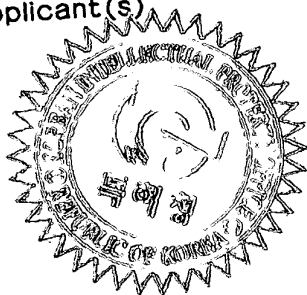
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 38030 호  
Application Number PATENT-2001-0038030

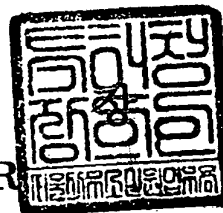
출원 년 월 일 : 2001년 06월 29일  
Date of Application JUN 29, 2001

출원 인 : 주식회사 하이닉스반도체  
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc.



2001 년 09 월 24 일

특 허 청  
COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2001.06.29
【발명의 명칭】	화학증폭형 포토레지스트 단량체, 그의 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물
【발명의 영문명칭】	Chemical Amplification Photoresist Monomer, Polymer Thereof and Photoresist Composition Containing It
【출원인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【대리인】	
【성명】	이후동
【대리인코드】	9-1998-000649-0
【포괄위임등록번호】	1999-058167-2
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	1999-054155-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정재창
【성명의 영문표기】	JUNG, Jae Chang
【주민등록번호】	641025-1144521
【우편번호】	467-850
【주소】	경기도 이천시 대월면 사동리 현대전자 사원아파트 107동 1304호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이근수
【성명의 영문표기】	LEE, Geun Su
【주민등록번호】	620124-1094217
【우편번호】	467-860

**【주소】** 경기도 이천시 부발읍 신하리 삼익아파트 103동 302호  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 신기수  
**【성명의 영문표기】** SHIN,Ki Soo  
**【주민등록번호】** 560726-1000910  
**【우편번호】** 463-070  
**【주소】** 경기도 성남시 분당구 야탑2동 기산아파트 307-1301  
**【국적】** KR  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
 이후동 (인) 대리인  
 이정훈 (인)  
**【수수료】**  
**【기본출원료】** 20 면 29,000 원  
**【가산출원료】** 8 면 8,000 원  
**【우선권주장료】** 0 건 0 원  
**【심사청구료】** 0 항 0 원  
**【합계】** 37,000 원  
**【첨부서류】** 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

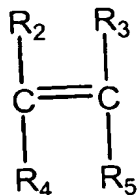
## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 화학증폭형 포토레지스트 단량체, 이로부터 중합된 포토레지스트 중합체 및 그 중합체를 이용한 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 플루오린 (fluorine)을 포함하는 단량체로 이루어진 화학증폭형 포토레지스트 중합체와 이 중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 포토레지스트 조성물은 에칭 내성, 내열성 및 접착성이 우수하고, 현상액인 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액에 현상 가능할 뿐만 아니라 193nm 및 157nm 파장에서 광 흡광도가 낮아 초미세 패턴을 형성 할 때, 원자외선 영역의 광원, 특히 VUV (157nm) 광원을 이용한 공정에 매우 유용하게 사용 될 수 있다.

## [화학식 1]



상기 식에 있어서,

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 명세서에 정의한 바와 같다.

## 【대표도】

도 1

**【명세서】****【발명의 명칭】**

화학증폭형 포토레지스트 단량체, 그의 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물{Chemical Amplification Photoresist Monomer, Polymer Thereof and Photoresist Composition Containing It}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 실시예 4로 얻어진 패턴 사진이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<2> 본 발명은 신규한 포토레지스트용 단량체, 그의 중합체 및 그 중합체를 이용한 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고집적 반도체 소자의 미세 회로 제조시 원자외선 영역의 광원, 특히 VUV (157nm) 광원을 이용한 리소그래피 공정에 사용하기에 적합한 화학증폭형 포토레지스트 중합체와 그 중합체를 이용한 포토레지스트 조성물 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

<3> ArF 및 VUV (vacuum ultraviolet; 이하 “VUV” 로 약칭함)용 감광막으로 이용되기 위해서는 193nm 및 157nm 파장에서 광 흡광도가 낮아야 하고, 에칭 내성과 기판에 대한 접착성이 우수하여야 하며, 2.38 wt% 및 2.6 wt% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액으로 현상이 가능해야 하는 등 많은 요건을 충족시켜야 한다.

- <4> 현재까지의 주된 연구 방향은 248nm 및 193nm 에서 높은 투명성을 가지며, 에칭 내성이 노블락 수지와 같은 수준의 수지를 탐색하는 것이었다. 그러나 이와 같은 대부분의 레지스트들이 157nm의 파장 영역에서 강한 흡광도를 보여 VUV용 레지스트로 사용하기에는 부적합하였다.
- <5> 또한, 157nm용 포토레지스트는 우수한 에칭 내성과 내열성 및 접착성을 가져야 하며, 종래의 현상액인 2.38 wt% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (이하 'TMAH'라 약칭함)수용액에서 현상이 가능해야 하나 상기의 모든 성질을 만족하는 중합체를 합성하기란 매우 어려운 일이다.
- <6> 특히, 상기 극 단파장 (157nm)의 광원을 사용하기 위해서는 157nm의 광원에 대해 투명한 성질을 가지는 감광제가 개발되어야 하지만, 대부분의 유기 고분자의 경우 157nm의 파장을 흡수하는 단점을 가지고 있다.
- <7> 그러므로, 상기 극 단파장 (157nm)을 이용한 100nm급 이하의 미세패턴을 형성하는데 있어서 가장 시급히 해결해야 하는 과제는 우수한 에칭 내성과 내열성 및 접착성을 가지고 있고, 종래의 현상액인 2.38 wt% TMAH 수용액에서 현상이 가능하며, 157nm에 대해서 좋은 투과도를 가지는 포토레지스트 중합체를 개발하는 것이다.
- <8> 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점에 대한 연구를 하던 중 종래의 문제점들을 극복하는 새로운 개념의 화학증폭형 고분자 중합체를 개발하여 본 발명을 완성하였다.

## 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

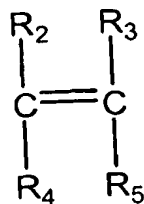
- <9> 본 발명의 목적은 원자외선 영역의 광원을 이용한 광리소그래피 공정에 적합한 화학증폭형 포토레지스트 중합체, 이를 이용한 포토레지스트 조성물 및 상기 조성물을 이용해 제조된 반도체 소자를 제공한다.

## 【발명의 구성 및 작용】

- <10> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 광리소그래피 공정에서 157nm의 광원에 대한 적절한 투과도를 가지는 이미드와 플루오린 구조를 포함하는 화학증폭형 포토레지스트 단량체, 그의 중합체 및 그 중합체를 이용한 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- <11> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- <12> 본 발명에서는 우선, 하기 화학식 1과 같이 플루오린 구조를 포함하는 화학증폭형 포토레지스트 단량체를 제공하며, 이것은 에칭 내성이 강한 불소를 포함하는 것을 특징으로 한다.

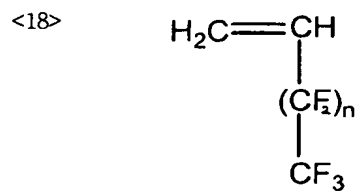
- <13> [화학식 1]

<14>



- <15>  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 각각 수소 혹은 할로젠 치환된 알킬이며, 적어도 하나는 할로젠 치환된 알킬이다.
- <16> 바람직하게는 하기 화학식 2의 단량체로 표시할 수 있다.

<17> [화학식 2]



<19> 상기 식에서,

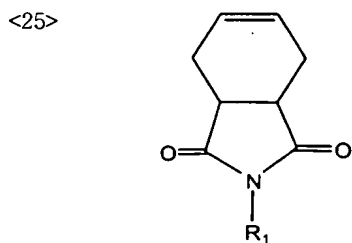
<20> n은 1 내지 5중에서 선택되는 정수 이다.

<21> 상기 화학식 2의 단량체의 바람직한 예로는 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로-1-헥센이 있다.

<22> 본 발명에서는 상기 화학식 1의 단량체를 포함하는 중합반복단위를 제공한다.

<23> 상기 중합반복단위는 제 2 단량체로 하기 화학식 3의 화합물을 더 포함할 수 있다.

<24> [화학식 3]



<26> 상기 식에서,

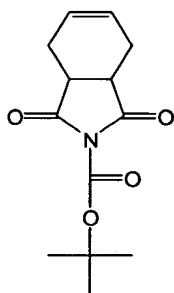
<27> R<sub>1</sub>은 COOR' 이고,

<28> 이때 R'는 산에 민감한 보호기로, 치환 또는 비치환된 직쇄 및 측쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬, 및 에테르 그룹(-O-)을 포함하는 치환 또는 비치환된 직쇄 및 측쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬이다.

<29> 상기 화학식 3의 단량체의 예는 N-(알킬옥시카르보닐)시스-4-사이클로헥센-1,2-디카르복실릭 이미드로, 바람직한 예로는 하기 화학식 3a의 N-(터셔리-부틸옥시카르보닐)시스-4-사이클로헥센-1,2-디카르복실릭 이미드이다.

<30> [화학식 3a]

<31>



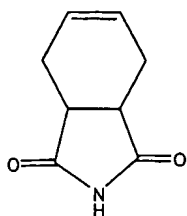
<32> 상기 산에 민감한 보호기란, 산에 의해 탈리될 수 있는 그룹으로서, 포토레지스트 물질의 알칼리 현상액에 대한 용해 여부를 결정한다. 즉, 산에 민감한 보호기가 중합체에 결합되어 있는 경우에는 포토레지스트 물질이 알칼리 현상액에 의해 용해되는 것이 억제되며, 노광에 의해 발생된 산에 의해 산에 민감한 보호기가 탈리 되면 포토레지스트 물질이 현상액에 용해될 수 있다. 이러한 산에 민감한 보호기는 상기와 같은 역할을 수행할 수 있는 것이면 무엇이든 가능하며, 그 예로는 US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10), EP 0 789 278 (1997. 8. 13) 및 US 6,132,926 (2000. 10. 17)등에 개시된 것을 포함하고, 바람직하게는

상기  $R_1$ 은  $-COOR'$ 이며, 이때  $R'$ 는 t-부틸, 테트라히드로-2-일, 2-메틸 테트라히드로피란-2-일, 테트라히드로퓨란-2-일, 2-메틸 테트라히드로퓨란-2-일, 1-메톡시프로필, 1메톡시-1-메틸에틸, 1-에톡시프로필, 1-에톡시-1-메틸에틸, 1-메톡시에틸, 1-에톡시에틸, t-부톡시에틸, 1-이소부톡시에틸 또는 2-아세틸멘트-1-일 등을 사용할 수 있다.

<33> 또한, 본 발명의 중합체는 제 3 단량체로 하기 화학식 4의 시스-4-사이클로헥센-1,2-디카르복시이미드를 더 포함할 수 있다.

<34> [화학식 4]

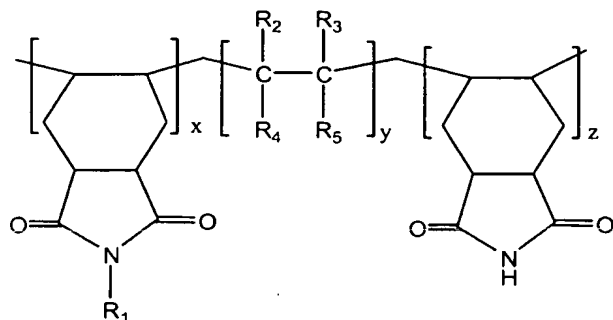
<35>



<36> 상기 화학식 1, 화학식 3 및 화학식 4를 포함하는 반복 단위체 (repeating unit)는 하기 화학식 5로 표시되며, 사이클릭 링 (cyclic ring)으로 인한 높은 예칭 내성과 산의 중화 능력을 갖는 이미드를 포함하고, 예칭 내성이 강한 불소를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<37> [화학식 5]

&lt;38&gt;



&lt;39&gt; 상기 화학식 5에서,

<40>  $R_1$ 은 상기  $R_1$ 은  $-COOR'$ 이고,

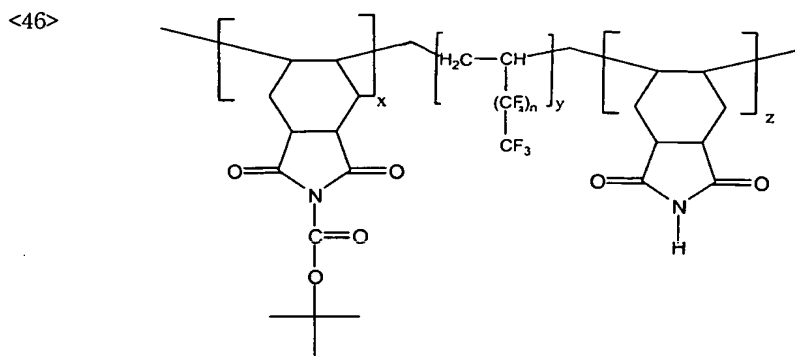
<41> 이때  $R'$ 는 산에 민감한 보호기로, 치환 또는 비치환된 직쇄 및 측쇄  $C_1-C_{10}$ 의 알킬, 및 에테르 그룹( $-O-$ )을 포함하는 치환 또는 비치환된 직쇄 및 측쇄  $C_1-C_{10}$ 의 알킬이며,

<42>  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 각각 수소 혹은 할로겐 치환된 알킬이고, 적어도 하나는 할로겐 치환된 알킬이다.

<43>  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 의 몰 %비율은 20~40% : 20~40% : 20~50%이며, 바람직하게는 30% : 30% : 40%이다.

<44> 상기 중합 단위의 바람직한 예로는 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4를 포함하는 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다.

&lt;45&gt; [화학식 6]



<47> 상기 화학식 6에서,

<48>  $n$ 은 1 내지 5중에서 선택되는 정수이며,

<49>  $x$ ,  $y$ ,  $z$  의 몰 %비율은 20~40% : 20~40% : 20~50% 이며, 바람직하게는 30% : 30% : 40% 이다.

<50> 또한, 상기 화학식 6의 반복단위체를 포함하는 포토레지스트 조성물은 157nm 파장 영역에서 흡광도가 낮고 우수한 식각 특성을 나타내었다.

<51> 또한 본 발명에서는

<52> (a) (i) 상기 화학식 1의 화합물과 (ii) 상기 화학식 3의 화합물 및 상기 화학식 4의 화합물 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 준비하는 단계;

<53> (b) 상기 (a) 단계의 결과물을 유기 금속 촉매, 무기금속 촉매 및 이들의 혼합 촉매 존재 하에서 부가 중합시키는 단계를 포함하는 포토레지스트 중합체의 제조 방법을 제공한다.

<54> 상기 중합은 벌크중합 또는 용액중합 등으로 수행될 수 있다. 이때, 중합용 매 및 중합 촉매는 US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10), EP 0 789 278 (1997. 8.

13) 및 US 6,132,926 (2000. 10. 17)에 개시된 것을 포함하며, 용액 중합으로 수행되는 경우 테트라하이드로퓨란, 클로로벤젠, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰사이드, 디옥산, 벤젠, 톨루엔, 자이렌, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 및 이들의 혼합 용매 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

<55> 또한, 상기 금속 촉매는 팔라듐 에틸헥사노에이트, 팔라듐(II) 비스(트리플루오로아세테이트), 팔라듐(II) 비스(아세틸아세토네이트), 팔라듐(II) 2-에틸헥사노에이트, 팔라듐(II) 브로마이드, 팔라듐(II) 클로라이드, 팔라듐(II) 아이오다이드, 모노아세토니트릴트라이스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 테트라플루오로보레이트, 테트라키스(아세토니트릴)팔라듐(II) 테트라플루오로보레이트, 디클로로비스(아세토니트릴)팔라듐(II), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II), 디클로로(벤조니트릴)팔라듐(II), 팔라듐 아세틸아세토네이트, 팔라듐 비스(아세토니트릴)디클로라이드, 팔라듐 비스(디메틸술폰사이드)디클로라이드, 니켈 에틸헥사노에이트, 니켈 카복실레이트, 니켈 디케틸글라우심, 니켈에틸아세틸헥사노에이트 및 비스(아릴)니켈 등에서 하나 또는 하나 이상의 혼합 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

<56> 상기 (b) 단계에서 생성된 중합체를 에틸에테르, 페트로롤름에테르 (petroleum ether), 헥산, 알코올류 (메탄올, 에탄올, 이소프로판올등) 및 물 또는 이들의 혼합 용매를 사용하여 정제하는 것이 보다 바람직 하다.

<57> 본 발명에서는 상기와 같은 방법으로 제조된 포토레지스트 중합체, 광산발생제 및 유기용매를 사용하여 포토레지스트 조성물을 제공한다.

<58> 본 발명의 포토레지스트 조성물에 포함되는 광산발생제는 빛에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물이면 무엇이든 사용가능하며, 유기 용매는 통상의 유기 용매를 사용할 수 있고, 이들 각각은 US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10), EP 0 789 278 (1997. 8. 13) 및 US 6,132,926 (2000. 10. 17)등에 개시된 것을 포함한다.

<59> 광산 발생제로 사용할 수 있는 화합물은 주로 황화염계 또는 오니움염계 화합물을 사용하며, 구체적인 예로서 157nm 및 193nm에서 상대적으로 흡광도가 적은 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트, 디니트로벤질토실레이트, n-데실디술폰 및 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이와 함께, 디페닐요도염 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 광산 발생제를 겸용할 수 있다.

<60> 이때의 광산발생제는 사용된 포토레지스트 중합체의 0.05 내지 10 중량%의 양으로 사용하였다. 만약, 0.05 중량% 이하 일 때는 포토레지스트의 광에 대한 민감도가 취약하게 되고 10%이상 사용할 때는 광산발생제가 원자외선을 많이 흡수하고 산이 다량 발생되어 단면이 좋지 않은 패턴을 얻게 된다.

- <61> 또한, 포토레지스트 조성물에 사용 가능한 유기 용매로는 통상의 유기 용매를 사용할 수 있으며, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸 3-메톡시 프로피오네이트, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트, n-헵타논, 에틸 락테이트 및 사이클로펜타논 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <62> 상기의 용매의 양은 원하는 두께의 포토레지스트 중합체를 얻기 위해서 반응에 사용되는 포토레지스트 중합체의 500 내지 2000 중량%를 사용하였다.
- <63> 또한, 본 발명에서는
- <64> (a) 전술한 본 발명의 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 코팅하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;
- <65> (b) 상기 포토레지스트 막을 노광 하는 단계; 및
- <66> (c) 상기 결과물을 베이킹 완료 후 2.38 wt% TMAH 수용액에 40초간 현상 하는 단계를 포함하여 패턴을 얻어 내는 포토레지스트 패턴 형성 방법을 제공한다.
- <67> 상기 (b) 단계의 i) 노광전 및 노광 후; 또는 ii) 노광전 또는 노광후에 각각 베이킹 공정을 실시할 수 있으며, 이러한 베이킹 공정은 70 내지 200℃에서 수행되는 것이 바람직하다.
- <68> 상기 노광공정의 광원은 KrF, ArF, E-빔, VUV, EUV 및 이온빔 등을 사용할 수 있다.
- <69> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<70> I. 촉매 용액의 제조.

<71> 실시예 1. 촉매 용액의 제조

<72> 질소 분위기 하에서 아릴팔라듐 클로라이드 다이머 ( $\text{allyl}_3\text{PdCl}_2$ )<sub>2</sub>

176.4mg, 실버 헥사플루오로안티모네이트( $\text{AgSbF}_6$ ) 510mg을 30ml의 클로로벤젠 (Chlorobenzen) 에 넣어 준 후 약 30 분간 환류하여 촉매 용액을 제조하였다.

<73> II. 포토레지스트 중합체의 제조.

<74> 실시예 2. 폴리(N-(터셔리-부틸옥시카보닐)시스-4-사이클로헥센-1,2-디카르복실릭 이미드/3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로-1-헥센/시스-4-사이클로헥센-1,2-디카르복시이미드) 합성

<75> 상기 화학식 (2)의 N-(터셔리-부틸옥시카보닐)시스-4-사이클로헥센-1,2-디카르복실릭 이미드 1.5g, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로-1-헥센 2g, 시스-4-사이클로헥센-1,2-디카르복시이미드 1.5g을 45ml 의 클로로벤젠에 용해시킨 후 30 분간 환류시켰다. 환류 후 상기 실시예 1의 촉매 용액을 0.4 $\mu\text{m}$ 의 실린지 필터를 통과시켜 불순물을 제거하고 상기 혼합 용액 속에 첨가한 후 상온에서 48시간 반응시켰다. 반응 종결 후 에틸에테르에서 고분자 침전물을 잡아 진공 건조 하여 표제 화합물을 얻었다(수율 51%).

<76> 이때 중량 평균 분자량은 15,000이고, 다분산성 (중량평균 분자량/수평균 분자량)은 1.6 이었다.

<77> III. 포토레지스트 조성물 제조 및 패턴 형성.

<78> 실시예 3. 157nm에 대한 투과도 조사

<79>       상기 실시예 2에서 제조한 포토레지스트 중합체 1g을 사이클로헥사논 (Cyclohexanone) 10ml 에 용해 시킨 후 157nm에 대한 투과도를 측정했을 때 0.2  $\mu\text{m}$  필름 두께에서 광학 밀도 (Optical density)가 0.6으로, 157nm 용 감광제로 유용한 값을 얻었다.

<80>       실시예 4. 포토레지스트 조성물의 제조 및 미세 패턴의 형성

<81>       상기 실시예 2에서 제조한 포토레지스트 중합체 1g, 광산 발생제로 트리페닐술포늄트라이플레이트 (triphenylsulfoniumtriflate) 0.02g을 10 ml의 사이클로헥사논에 녹인 후 2시간 환류시켜 포토레지스트 조성물을 준비하였다.

<82>       상기 포토레지스트 조성물을 헥사메틸다이실라잔 (hexamethyldisilazane; HMDS) 처리된 실리콘 웨이퍼 위에 코팅하고 130℃에서 90초간 베이킹 한다. 베이킹 후 193nm용 광원을 채용한 노광장비를 이용하여 노광 시킨 후 다시 130℃에서 90초간 베이킹 한 후 2.38 wt% TMAH 용액에 90초간 현상시켜 0.15  $\mu\text{m}$  L/S 패턴을 얻었다(도 1 참조).

<83>       상기 실시예 3에서는 본 발명의 포토레지스트 중합체가 157nm 파장에서 우수한 투과도를 가지고 있으므로, 157nm 광원을 사용한 포토리소그래피 공정에 유용하게 사용될 수 있다. 한편, 상기 실시예 4에서는 본 발명의 포토레지스트 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물의 레지스트로서의 물성을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 포토레지스트 조성물이 193nm 파장의 광원을 이용한 경우에 0.15  $\mu\text{m}$  L/S 패턴을 얻는 것은 157nm 광원을 이용한 경우에도 충분히 해상 가능하다는 것을 시사한다.

**【발명의 효과】**

<84>       이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 고집적 반도체 소자의 미세화로 제조시에 원자외선 영역의 KrF (248nm), ArF (193nm), 및 EUV (13nm)광원, 특히 VUV (157nm)에서 적절한 투과도를 가지는 가지는 이미드와 플루오린이 포함된 화학 증폭형 포토레지스트 중합체 및 이를 포함한 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.



1020010038030

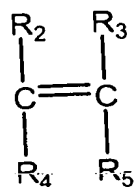
출력 일자: 2001/9/25

【특허청구범위】

【청구항 1】

화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 단량체.

[ 화학식 1 ]



상기 식에서,

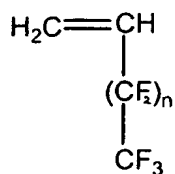
$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 각각 수소 혹은 할로겐 치환된 알킬이며, 적어도 하나는 할로겐 치환된 알킬이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 단량체는 하기 화학식 2와 같은 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 단량체

[ 화학식 2 ]



상기 식에서,

$n$ 은 1 내지 5중에서 선택되는 정수 이다.



1020010038030

출력 일자: 2001/9/25

【청구항 3】

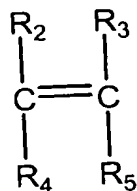
제 2 항에 있어서,

상기 단량체는 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로-1-헥센인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 단량체.

【청구항 4】

하기 화학식 1의 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

[ 화학식 1 ]



상기 식에서,

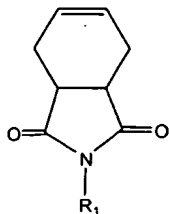
$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 각각 수소 혹은 할로겐 치환된 알킬이며, 적어도 하나는 할로겐 치환된 알킬이다.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

제 2 단량체로 하기 화학식 3의 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

[화학식 3]



상기 식에서,

상기  $R_1$ 은  $-\text{COOR}'$ 이며,

이때  $R'$ 는 산에 민감한 보호기이다.

#### 【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 산에 민감한 보호기는 치환 또는 비치환된 직쇄 및 측쇄  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 의 알킬 또는 에테르 그룹( $-\text{O}-$ )을 포함하는 치환 또는 비치환된 직쇄 및 측쇄  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 의 알킬인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체

#### 【청구항 7】

제 5 항에 있어서,

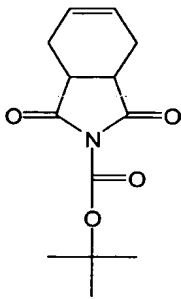
상기 산에 민감한 보호기는  $t$ -부틸, 테트라히드로-2-일, 2-메틸 테트라히드로피란-2-일, 테트라히드로퓨란-2-일, 2-메틸 테트라히드로퓨란-2-일, 1-메톡시프로필, 1메톡시-1-메틸에틸, 1-에톡시프로필, 1-에톡시-1-메틸에틸, 1-메톡시에틸, 1-에톡시에틸,  $t$ -부톡시에틸, 1-이소부톡시에틸 및 2-아세틸멘트-1-일로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

## 【청구항 8】

제 5 항에 있어서,

상기 화학식 3은 하기 화학식 3a의 화합물인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

## [화학식 3a]

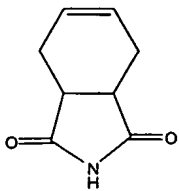


## 【청구항 9】

제 4 항에 있어서,

제 3 단량체로 하기 화학식 4의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

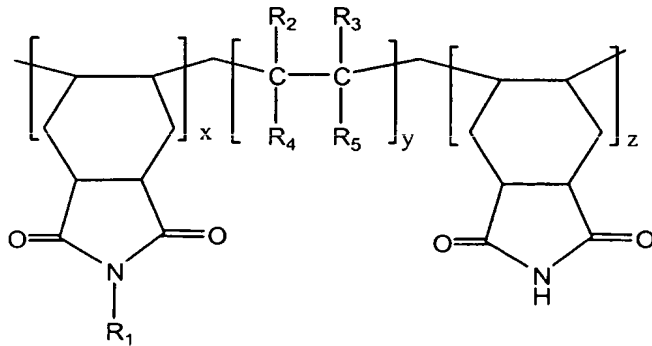
## [화학식 4]



## 【청구항 10】

하기 화학식 5의 중합반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 공중합체.

## [화학식 5]



상기 화학식 5에서,

$R_1$ 은 상기  $R_1$ 은  $-COOR'$ 이며,

이때  $R'$ 는 산에 민감한 보호기이고,

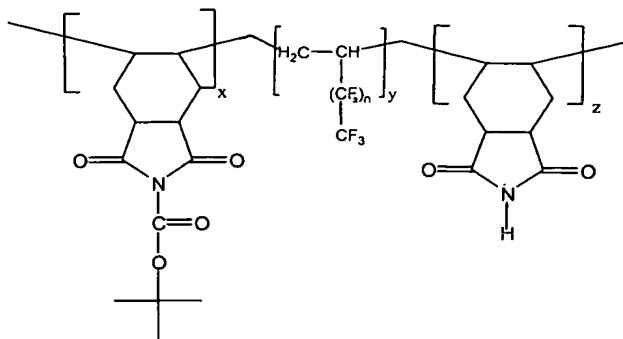
$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 각각 수소 혹은 할로젠 치환된 알킬이며, 적어도 하나는 할로젠 치환된 알킬이다.

## 【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

상기 화학식 5의 반복단위는 하기 화학식 6으로 표시되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

## [화학식 6]



상기 식에서,

$n$  은 1 내지 5중에서 선택되는 정수이며,

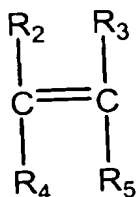
$x, y, z$  의 몰 %비율은 20~40% : 20~40% : 20~50% 이다.

#### 【청구항 12】

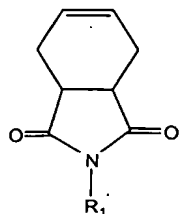
(a) (i) 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 화합물, 선택적으로 (ii) 하기 화학식 3으로 표시되는 하나 이상의 화합물 및 상기 화학식 4로 표시되는 화합물 중 하나 이상의 화합물을 유기용매에 녹이는 단계;

(b) 상기 (a) 단계의 결과물을 유기 금속 촉매, 무기 금속 촉매 및 이들의 혼합 촉매 존재 하에서 부가 중합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 5의 반복단위를 포함하는 포토레지스트 중합체의 제조 방법.

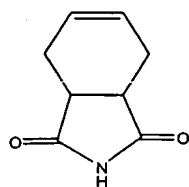
#### [화학식 1]



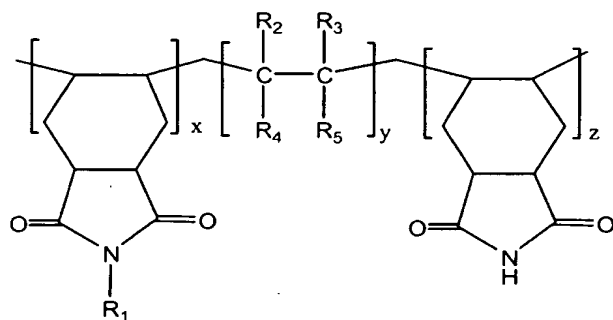
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

$R_1$ 은 상기  $R_1$ 은  $-COOR'$ 이며,

이때  $R'$ 는 산에 민감한 보호기이고,

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 각각 수소 혹은 할로젠 치환된 알킬이며, 적어도 하나는 할로젠 치환된 알킬이다.

**【청구항 13】**

제 12 항에 있어서,

상기 화학식 5의 x, y, z 의 중량비는 20~40% : 20~40% : 20~40% 인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조 방법.

**【청구항 14】**

제 12 항에 있어서,

상기 화학식 5의 x, y, z의 중량비는 25~35 % : 25~35% : 30~40% 인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조 방법.

**【청구항 15】**

제 12 항에 있어서,

상기 유기 용매는 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드, 디옥산, 벤젠, 톨루엔, 자이렌, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트 및 이들의 혼합 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조 방법.

**【청구항 16】**

제 12 항에 있어서,

상기 유기금속 촉매는 아릴팔라듐클로라이드인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조 방법.

**【청구항 17】**

제 12 항에 있어서,

상기 무기금속 촉매는 실버 헥사플루오로안티모네이트인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조 방법.

【청구항 18】

제 12 항에 있어서,

상기 금속 촉매는 팔라듐 에틸헥사노에이트, 팔라듐(II) 비스(트라이플루오로아세트이트), 팔라듐(II) 비스(아세틸아세트네이트), 팔라듐(II) 2-에틸헥사노에이트, 팔라듐(II) 브로마이드, 팔라듐(II) 클로라이드, 팔라듐(II) 아이오다이드, 모노아세트니트릴트라이스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 테트라플루오로보레이트, 테트라키스(아세트니트릴)팔라듐(II) 테트라플루오로보레이트, 디클로로비스(아세트니트릴)팔라듐(II), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II), 디클로로(벤조니트릴)팔라듐(II), 팔라듐 아세틸아세트네이트, 팔라듐 비스(아세트니트릴)디클로라이드, 팔라듐 비스(디메틸술폭사이드)디클로라이드, 니켈 에틸헥사노에이트, 니켈 카복실레이트, 니켈 디케틸글라옥심, 니켈에틸아세틸헥사노에이트 및 비스(아릴)니켈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 하나이상의 혼합 촉매인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조 방법.

【청구항 19】

제 4 항의 포토레지스트 중합체, 광산발생제 및 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**【청구항 20】**

제 19 항에 있어서,

상기 광산발생제는 프탈이미도트리플루오로메탄 술포네이트, 디니트로벤질 토실레이트, n-데실디술폰 및 나프틸 이미도트리플루오로 메탄술포네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**【청구항 21】**

제 20 항에 있어서,

상기 광산 발생제는 디페닐요도염 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸 설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 광산 발생제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**【청구항 22】**

제 19 항에 있어서,

상기 광산발생제는 사용된 포토레지스트 중합체의 0.05 내지 10 중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물

**【청구항 23】**

제 19 항에 있어서,

상기 유기용매는 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 메틸 3-메톡시 프로피오네이트, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트, n-헵타논, 에틸 락테이트 및 사이클로펜타논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 24】

제 19 항에 있어서,

상기의 유기 용매는 사용된 포토레지스트 중합체의 500 내지 2000 중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 25】

(a) 제 19 항 기재의 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 코팅하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 막을 노광 하는 단계; 및

(c) 상기 결과물을 현상 하여 원하는 패턴을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 26】

제 25 항에 있어서,

상기 (b) 단계의 i)노광전 및 노광 후; 또는 ii)노광전 또는 노광후에 각각 베이킹 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

【청구항 27】

제 26 항에 있어서,

상기 베이킹 공정은 70 내지 200℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 포토 레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 28】

제 25 항에 있어서,

상기 노광공정의 광원은 KrF, ArF, VUV, EUV, E-빔, X-선 및 이온빔 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 29】

제 25 항 기재의 방법을 이용하여 제조된 반도체 소자.

1020010038030

출력 일자: 2001/9/25

【도면】

【도 1】

